

PAT-NO: JP358034870A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58034870 A

TITLE: COMPOSITE POWDER COMPOSITION

PUBN-DATE: March 1, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YOKOTA, TAKESHI

USUI, RYUKICHI

ENDO, YUKIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUJIKURA LTD

N/A

APPL-NO: JP56132539

APPL-DATE: August 24, 1981

INT-CL (IPC): C09D005/00, C04B035/58 , C08L063/00 , C08L083/04 , C03C003/30

US-CL-CURRENT: 523/435

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a composite powder compsn. consisting of silicone resin powder, epoxy resin powder, low-melting glass powder with a specified particle size and heat-resistant inorganic substance in powder, and forming a coating film excellent in adhesion, heat resistance and insulating property.

CONSTITUTION: 5~50wt% powdered silicone resin, 5~50wt% powdered epoxy resin, 20~80wt% low-melting glass powder with a particle size of 80 mesh or smaller and a melting point of 300~600°C (e.g., borosilicate

glass) and 0.2~15wt% heat-resistant inorganic substance in powder with a melting point of 600°C or higher (e.g., alumina) are mixed together.

EFFECT: The compsn. forms a strongly adherent coating film at a relatively low temperature which stands continuous use and, upon exposure to violent temperature rise under abnormal conditions, is converted to a strong ceramic film with high heat resistance and insulating properties. It is useful for protective and insulating coating of various electrical apparatuses.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—34870

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和58年(1983)3月1日

C 09 D 5/00

1 0 1

6516—4 J

C 04 B 35/58

1 0 6

7158—4 G

C 08 L 63/00

6958—4 J

83/04

7019—4 J

// C 03 C 3/30

1 0 9

6674—4 G

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ⑮ 複合粉体組成物

⑯ 特 願 昭56—132539

⑰ 出 願 昭56(1981)8月24日

⑱ 発 明 者 横田健

東京都江東区木場一丁目5番1

号藤倉電線株式会社内

⑲ 発 明 者 臼井隆吉

東京都江東区木場一丁目5番1

号藤倉電線株式会社内

⑳ 発 明 者 遠藤幸雄

東京都江東区木場一丁目5番1

号藤倉電線株式会社内

㉑ 出 願 人 藤倉電線株式会社

東京都江東区木場1丁目5番1

号

㉒ 代 理 人 弁理士 竹内守

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

複合粉体組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) シリコン樹脂粉体、エポキシ樹脂粉体、低融点ガラス粉体及び耐熱性無機物粉体からなる複合粉体にして、低融点ガラスを80メッシュ以下の粉体としたことを特徴とする複合粉体組成物。

(2) シリコン樹脂粉体5～50重量％、エポキシ樹脂粉体5～50重量％、低融点ガラス粉体20～80重量％、耐熱性無機物粉体0.2～15重量％からなる複合粉体にして、低融点ガラスを80メッシュ以下の粉体としたことを特徴とする複合粉体組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

この発明は各種電気機器の保護塗装あるいは絶縁塗装に使用される耐熱性を有する粉体組成物に係り、通常の使用温度では比較的低温で、過負荷により急速に温度上昇するような用途に好適に対応できるような塗膜を与える粉体組成物に係るものである。

粉体塗料は溶剤を使用しない無公害塗料として最近大いに注目されているが塗膜の強度、接着性、耐熱性、作業性などを配慮した塗料の出現が要望されている。

本発明者らはこのような事情に基づき鋭意研究の結果比較的低温の状態の高い塗膜の密着性を有し、長時間連続して使用することができ、かつ異常状態で激しい温度上昇に曝された場合に強固なセラミック皮膜に変化し、高い耐熱特性、絶縁特性を与える粉体組成物として、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、低融点ガラス及び耐熱性無機物からなる複合粉体を開発した。

このような複合粉体はシリコン樹脂及びエポキシ樹脂が常態では基材への密着性と必要な樹脂絶縁皮膜を与えるとともに、600～700℃という異常高温で樹脂が分解したときは、低融点ガラスが熔融して基材と密着するとともに、シリコン樹脂の熱分解により生成されたSiO<sub>2</sub>等の氧化物がガラスと反応して高融点のセラミック層を形成し耐熱絶縁皮膜を形成するものである。

本発明者らは更にこの粉体組成物について追求の結果粉体組成物中低融点ガラスの粒径を80メッシュ以下にすることが塗膜の平滑性と耐熱性を向上することが判った。

即ち複合粉体を粉体ブレンド法、混練後粉砕法、流動流動法もしくはスプレードライ法等で製造しているが、従来は塗膜の平滑性及び高温時の耐熱性を高めるためには低融点ガラスの粒径を微細化の方が好ましいのではないかと考えて複合粉体を製造していたが、低融点ガラス粉体の粒径は大きい方が塗膜の平滑性を高め、耐熱性もよくなることを見出した。

アクリロニトリル等の重合性モノマーとの共重合物も使用することができ、その場合シリコン樹脂成分の含量は少くも30%以上あることが望ましい。

更にはB1とTi, B, Al, P, Ge, As, Sb等の元素を1種以上と酸素とを骨格に持つもの、或はB1とTi, B, Al, P, Ge, As, Sb等の元素を1種以上と酸素と炭素とを骨格に持つ構造のものなど使用可能である。

1種又は2種以上添加混合したものをを用いることが望ましい。

低融点ガラスは異常温度上昇により、樹脂が分解した際に強固なセラミック皮膜を生成する上で重要な役割を果たすが、この低融点ガラスの粒子を80メッシュ以下とした場合には20～80重量%が好ましく20重量%より少ない場合には塗膜の耐熱性が悪く、80重量%を超えると塗膜の平滑性が悪くなり、接着力等が悪くなる。

高融点無機質微粉末は、樹脂成分が分解するに至る昇温過程に於て塗膜の収縮による亀裂発生で塗材からの剥離現象を来たすのを防止し、強固なセラミック皮膜を形成するために必要なもので、0.2～15重量%が好ましい範囲である。その添加量が15重量%より多過ぎればセラミック皮膜の密着力が低下し、0.2重量%より少ない場合には昇温時に大きな亀裂を発生し易い。

又、この高融点無機物微粉末はエポキシ樹脂、シリコン樹脂、低融点ガラス微粉末の間に介在して相互の反応を抑制し、塗膜の平滑性を良くする

エポキシ樹脂は異常高温等で樹脂の分解温度で分解し消失するが、5重量%より少ない場合は最初の塗膜の平滑性及び密着性が不充分であり、50重量%を超えた場合には異常高温によりエポキシ樹脂が分解した場合に皮膜に急激な脆化を来たし、基材から皮膜が剥離するおそれがある。

このエポキシ樹脂としては、ヘテロ環、ベンゼン環を含み基材との密着性に優れた耐熱性樹脂を添加することができる。

低融点フリットは温度上昇によりシリコン樹脂、エポキシ樹脂が熱分解した際に約400℃以上の温度で軟化流動して基材との密着性を保持しながら、前述のシリコン樹脂の分解生成物である $\text{SiO}_2$ と反応して高融点セラミック皮膜を形成するもので、通常、融点が300～600℃のホウケイ酸ガラス又は含鉛ガラス、りん酸ガラス等が用いられ、また高温における金属基材との密着性を更に向上させるためには低融点ガラスにCo, Ni, P, Mn, Ti, Zr, Ga, Mo等の金属の酸化物や化合物或はホウ酸塩更にはこれらの元素を含む複合酸化物やその他の化合物等を

作用も果たす。

高融点無機質微粉末としては、少くも低融点ガラス微粉末より高い融点のもので、通常600℃以上好ましくは800℃以上の融点のものが用いられる。具体的にはアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、シリカ( $\text{SiO}_2$ )、ベリリア( $\text{BeO}$ )、ジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )、マグネシア( $\text{MgO}$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化鉄( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、チタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )、チタン酸カルシウム( $\text{CaTiO}_3$ )、チタン酸鉛( $\text{PbTiO}_3$ )、ジルコン( $\text{ZrSiO}_4$ )、ジルコン酸バリウム( $\text{BaZrO}_3$ )、ステアタイト( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )、タルク、クレー、モンモリロナイト、ペントナイト、カオリン、マイカ、ボロンナイトライト(BN)、窒素化ケイ素その他のセラミック系耐熱着色顔料等が使用される。なお、これらの無機微粉末は、ビニル基、エポキシ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アセトキシ基、ハロゲン原子などを有するシラン系処理剤やシリルパーオキシドなどの変性シラン或はアルキルチタネートなどの有機チタン系物質更にはリン酸エステル、亜リン酸エステル等の有機リン化合物などの処理剤によってシ

リコン系樹脂と親和性もしくは反応性の状態になるより表面処理しておいても良い。即ちこのような表面処理は粉体塗装時の加熱によって流動性が良好となり塗膜を平滑化し易く、かつ無機物粉末とシリコン系樹脂との密着性が良好となり強靱な塗膜が得られるものである。

又、無機物微粉末はあらかじめその粒子表面にエポキシ樹脂、シリコン樹脂或はこれらの樹脂と溶解性の良い樹脂を被覆した複合粉体としても良く、この場合にも塗膜の平滑性が改善され、基材への密着性も改善される。

本発明ではこのような粉体組成物中特に低融点ガラスの粒径を80メッシュ以下という比較的大きいものとする事により、塗膜の平滑性と耐熱性を向上するものである。

即ち、低融点ガラスの粒径は小さい程シリコン樹脂およびエポキシ樹脂との反応が大きく、塗膜形成に際して流動性を阻害し、平滑性が悪いが、粒径が大きくなるに従いシリコン樹脂およびエポキシ樹脂との反応は少なくなり、粒径が大きいと

とは表面積が小さくなることを意味するのでこの点からも流動性がよくなり、塗膜が平滑化されるのである。又、樹脂の熱分解する高温では、樹脂の分解ガスの脱気状態を考えると低融点ガラスの粒径の大きい程、粒子間隔も広く、その数も少ないので、分解ガスが塗膜の表面に脱出し易くなりこれによって分解ガスを皮膜中に内蔵した場合に生成し隙ちなふくれやとびが無く、耐熱性を良くすることができ、粉体塗料としての塗装性その他を考え併せた結果低融点ガラスは80メッシュ以下が最も好ましいものであることを見出した。

次に本発明の実施例について述べる。

メチルフェニル系シリコン樹脂（東芝シリコン社製 YR 3168）の粒径20メッシュ以下の粉末26重量部、エポキシ樹脂（チバガイギー社製 7004）の粒径20メッシュ以下の粉末14重量部、80メッシュ以下の低融点ガラス粉末（鉛系）57重量部、平均粒径1μ以下のベンガラ3重量部をV型ミキサーで均一に混合した後60℃で加熱ロールで混練し、ついでハンマーミル粉砕機で80メッシュ以下に粉

砕して耐熱性粉体とした。

これを200℃に予熱した銅板上にスプレー塗装して塗着させ、厚さ250μmの塗膜を形成した。

#### 実施例 2

メチルフェニル系シリコン樹脂（東芝シリコン社製 YR 3370）の粒径20メッシュ以下の粉末36重量部、エポキシ樹脂（チバガイギー社製 GT 7004）の粒径20メッシュ以下の粉末17重量部、低融点ガラス粉末（融点400℃リン酸系）80メッシュ以下、44重量部、平均粒径1μ以下のベンガラ3重量部をV型ミキサーで均一に混合した後60℃で加熱ロールで混練し、ついでハンマーミル粉砕機で80メッシュ以下に粉砕して耐熱性粉体とした。

これを230℃に予熱した銅板上にスプレー塗装して塗着させ厚さ300μmの塗膜を形成した。

#### 比較例

低融点ガラス粉末を200メッシュ以下及び325メッシュ以下とし、その他は実施例4と全く同一とした複合粉体により同じ方法で250μmの塗膜を形成した。

実施例及び比較例の塗膜の平滑性・密着性及び500℃に於ける耐熱性を比較試験した結果は次表のとおりである。

	低融点ガラス 粒	平均 粒径	平滑性	密着性	500℃における 耐熱性
実施例1	80メッシュ以下	45μm	◎	◎	◎
・ 2	80	・	◎	◎	◎
比較例1	200	・	○	◎	○
・ 2	325	・	△	◎	△

(注) ◎ 優 ○ 良 △ 可

試験方法 平滑性 表面粗さ計（小坂研究所）

密着性 デュボン式（衝撃試験法）30cm

特許出願人 藤倉電線株式会社

代理人 弁理士 竹内 守

昭和56年9月30日

特許庁長官 島田 春樹 殿

1. 事件の表示

昭和56年特許願第13259号

2. 発明の名称

フッソフッ素系  
複合粉体組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都江東区木場一丁目5番1号

名 称 (518) 藤倉電線株式会社

代表者 河村 勝夫

4. 代 理 人

居 所 郵便番号101

東京都千代田区内神田二丁目15番13号

南 部 ビ ル

電 話 03 (252) 5055

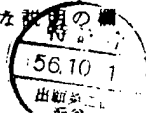
氏 名 (7413) 弁護士 竹 内

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

別紙の通り



特開昭58-34870(4)

1. 明細書の第3頁12行と13行の間に下記の文を挿入する。

より詳細に説明すれば、前記した本発明の複合粉体の組成物中シリコン樹脂はエポキシ樹脂同様に通常の粉体塗料の焼付温度領域で流動し平滑な塗装面を得る為の流動剤としての働きと融点フリット粉末および高融点無機物粉末に対するバインダーとしての働きを持つて居り、かつ塗膜が熱分解温度以上の高温に曝されたときには、熱分解により生成されるB10<sub>2</sub>が低融点フリットと反応して高融点のセラミック物質となり、耐熱性に優れた絶縁皮膜を形成するものである。そのためシリコン樹脂を5重量%より少くした場合には温度上昇時の塗膜の脆化が十分に防止できず又、低融点フリットと反応して高温特性に優れたセラミック絶縁皮膜を形成するためのB10<sub>2</sub>が不足する。逆にシリコン樹脂を50重量%より多くした場合は高温で分解して生成するB10<sub>2</sub>が過剰となり、生成するセラミック絶縁皮膜にクラックを生じ易くかつその皮膜の密着性も低下するので、前述のように

シリコン樹脂は5重量%～50重量%が好ましい。

ここにシリコン系樹脂としてはメチル系シリコン樹脂、メチル・フェニル系シリコン樹脂の単独または混合物を使用することができ、更にアルキッド変性シリコン樹脂、エポキシ変性シリコン樹脂、フェノール変性シリコン樹脂、メラミン変性シリコン樹脂の如き各種変性シリコン樹脂或いはシリコン樹脂とメチルメタクリレート、